



TITLE:

木材へのポリ酢酸ピニル吸着におけるけん化度依存性

AUTHOR(S):

石丸, 優; 渡辺, 文則

CITATION:

石丸, 優 ...[et al]. 木材へのポリ酢酸ピニル吸着におけるけん化度依存性 . 京都大学農学部演習林報告 1984, 56: 267-276

ISSUE DATE:

1984-11-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/191788>

RIGHT:

木材へのポリ酢酸ビニル吸着における けん化度依存性

石 丸 優・渡 辺 文 則

The Effect of Saponification of Polyvinyl acetate on
the Adsorption onto Wood

Yutaka ISHIMARU and Fuminori WATANABE

要 旨

木材へのポリ酢酸ビニル (PVAc) の吸着について, PVAc をけん化し側鎖の酢酸基の一部を水酸基に換えることによる吸着性の変化を検討した。また, 未けん化の PVAc については, 分子量, 吸着媒 (木材) の形状, 前膨潤剤の種類の影響についても検討した。供試 PVAc は重合度25 (PVAc 25) 及び 300 (PVAc 300) のもので, けん化度依存性の検討には PVAc 25 を種々の程度にけん化して用いた。吸着媒はヒノキの 60~80 メッシュ木粉及び 4 mm 厚木口試験片で, これらを前膨潤剤 (ジメチルスルホキシドあるいはメタノール) で膨潤後, ベンゼンに溶媒置換して用いた。

得られた主な知見は,

- (1) 木粉への吸着において, PVAc 25 は PVAc 300 の倍以上の吸着を示す。これは分子量の増大に伴って吸着に有効な表面 (一時空隙表面) が減少するためと考えられる。
- (2) PVAc 25, PVAc 300 とともに, 木口試験片には吸着されない。木口試験片では木粉に比して溶媒置換が困難であるため, 木材との親和性の高い前膨潤剤が多く残留し, これが PVAc の吸着を阻害するためと考えられる。
- (3) 部分けん化 PVAc の木粉への吸着量は, けん化度約15%まではけん化度の増大とともに増加傾向を示すが, それ以上では減少する。これは15%以下のけん化度では, PVAc の酢酸基がより寸法の小さい水酸基に変わることにより分子屈曲性が高まり, 一時空隙への侵入が容易になるためと考えられる。一方, 15%以上のけん化度では, 電子供与性, 受容性を合せ持つ水酸基の増加により, 分子内水素結合の機会が増え, 分子屈曲性が低下する効果とともに, 水酸基というより吸着力の強い官能基を持つことで吸着セグメント数が増加し, 一分子あたりの吸着占有面積が増大するという効果が優勢となるため, 吸着量が減少すると考えられる。
- (4) (3)の結果から, PVAc に電子供与性, 受容性をかね持つ水酸基を導入しても, 少なくとも吸着量を増加させることには大きな意味を持たないといえる。

1. 緒 言

木材へのポリマー吸着は, 吸着における結合様式, ポリマーの吸着形態, 木材中での吸着部位

など、吸着機構にかかわる問題について興味をもたれるばかりでなく、これらを検討することは、木材の接着、塗装及び各種樹脂処理による材質改良とも関係して重要な意味を有している。

著者らは、膨潤木材へのポリエチレングリコール (PEG) 吸着についての一連の検討¹⁻⁴⁾により、分子量 2 千～2 万の PEG が低極性溶媒の系では木材 (ヒノキ木粉) に 150 mg/g 程度も吸着されることを見出し、このほとんどが細胞壁中の一時空隙への吸着に基づくことを明らかにした。さらに著者らは、PEG 吸着木材 (4 mm 厚ヒノキ木口試験片) の寸法安定性を検討し、最大で約 50% の収縮抑制効果が得られることを見いだした。しかしながら、PEG は水溶性で、高湿度下では高い吸湿性を示すため、PEG 吸着木材は高湿度下での膨潤抑制効果は劣る。この問題を解決するためには吸湿性の低い非水溶性ポリマーによる吸着処理が考えられる。そこで本研究は、そのための基礎として、非水溶性ポリマーである PVAc の木材への吸着性を検討したものである。

吸着処理が木材の材質改良に有効であるためには、ポリマーは一時空隙内に入る必要があると考えられる。そこで本研究では、一時空隙内に侵入可能な比較的低重合度の PVAc を用い、分子量の影響を検討するとともに、実用面への応用を考え、木材の形状による影響についても検討した。また、木材及び関連物質のポリマー吸着は多くの場合水素結合によっていると考えられている^{6,7)}。したがって、電子供与性しか有していない PVAc 側鎖のアセチル基を一部、電子供与性、受容性を合せ持つ尿酸基に換えることにより、木材に対する吸着性が変化することも考えられる。そこで、PVAc を部分的にけん化し、非水溶性を失わない範囲でけん化度依存性を検討した。

なお、本研究を進める過程で種々有意義な御助言を頂いた、京都大学農学部中戸莞二教授並びに同佐道健助教授に心からの謝意を表するとともに、貴重な低重合度 PVAc を御提供頂いた、株式会社クラレ化成品開発本部の宮本靖氏に深謝いたします。

2. 実 験

2. 1. 試料

2. 1. 1. 吸着媒

(a) 木粉: 60～80メッシュのヒノキ木粉を、常法によりアルコール・ベンゼン混液で抽出し、真空乾燥ののち、膨潤剤 (試薬特級ジメチルスルホキシド: DMSO) 中に 48 時間以上浸漬して膨潤させた。さらにこれを、吸着実験当日に約 6 時間かけてベンゼンに溶媒置換し、ベンゼンを含む前膨潤木粉として吸着実験に供した。

(b) 木口試験片: 40(R)×20(T)×4(L) mm の寸法のヒノキ木口試験片を真空乾燥したのち、前膨潤剤 (試薬特級 DMSO あるいはメタノール) を減圧注入し、その後一週間放置して膨潤状態とした。ついでこれらの試験片を、前膨潤剤とベンゼンの容積比を 1:1, 1:3, 1:9 とした混合液中で、順次 1 日づつ振とうさせ、最後にベンゼン中で半日づつ 2 回液を換えて振とうさせることにより、ベンゼンを含む前膨潤試験片とし、ただちに吸着実験に供した。

2. 1. 2. 溶媒

吸着実験用の溶媒としては、試薬特級ベンゼンを用いた。

2. 1. 3. 吸着質

(a) 未けん化 PVAc 吸着質は株式会社クラレより提供された重合度 25 (PVAc 25) 及び 300 (PVAc 300) の PVAc で、これらはいずれもメタノール溶液の形で提供され、PVAc 25 は比較的単分散であるとされている。吸着実験にあたっては、PVAc 25 はそのまま真空乾燥して、

Table 1. Conditions of saponification of PVAc and the degrees of hydrolysis obtained.
(Saponified for 2 hr. at 30°C)

Amount of reagents added							DH* ¹ (mol%)
PVA c 80% MeOH soln. (g)	MeOH* ² (ml)	Acetone (ml)	Water (ml)	Ammonia 25% aq. soln. (ml)	NaOH aq. soln. (ml)		
					1 N	10 N	
24.8	25.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	11.9
24.9	25.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	13.7
24.9	25.0	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	15.0
25.1	25.0	0.0	0.0	20.0	0.0	0.0	14.7
24.9	25.0	0.0	0.0	25.0	0.0	0.0	16.1
25.0	5.0	15.0	4.0	0.0	1.0	0.0	13.7
25.0	5.0	15.0	2.0	0.0	3.0	0.0	18.6
25.0	5.0	15.0	0.0	0.0	5.0	0.0	21.8
25.0	5.0	15.0	4.0	0.0	0.0	1.0	25.7
25.1	5.0	15.0	2.0	0.0	0.0	3.0	30.4
25.0	5.0	15.0	0.0	0.0	0.0	5.0	36.5

*1 DH: Degree of hydrolysis.

*2 MeOH: Methyl alcohol.

PVAc 300 はメタノール・水系で再沈澱法により精製したのち真空乾燥して用いた。

(b) 部分けん化 PVAc: 後に述べるように, PVAc 25 は木粉に対して PVAc 300 の2倍以上の吸着量を示す。したがって, 吸着におけるけん化度依存性を検討するには PVAc 25 を用いる方が有利であると考え, PVAc 25 についてのみケン化処理を行なった。けん化処理は, できるだけ多くのけん化度の異なるものを得るため, アンモニア及び水酸化ナトリウムを用いて行なった。アンモニアによる処理では, 提供された PVAc 25 を固型分約40%までメタノールで希釈し, これに25%アンモニア水を種々量を変えて加え, 良くかく拌したのち, 30°C で2時間放置することによりけん化した。水酸化ナトリウムによる処理では, PVAc 25 を固型分約67%までメタノールで希釈したのち, 所定量のアセトン, 水及び1Nあるいは10Nの水酸化ナトリウム水溶液を加え, 良くかく拌したのち, 30°C で2時間放置することによりけん化した。なお, PVAc をけん化すると, 分岐鎖が加水分解されて取り除かれることに起因して, 重合度の低下が起ることがあるが, ここで用いた PVAc 25 のような低重合物では, ほとんど分岐はなく, けん化によってもほとんど重合度の低下を示さないとされている⁸⁾。

以上のようにして得られた部分けん化 PVAc は, 多量的水中で再沈澱法により精製したのち真空乾燥した。なお, これらの一部(約1gを精秤)を0.5N水酸化ナトリウム水溶液を用いて湯浴上で完全にけん化し, 過剰の水酸化ナトリウムを0.5Nの塩酸で滴定するか, 30mlの0.5N塩酸を加えたのち, 過剰の塩酸を0.5Nの水滴酸化ナトリウムで逆滴定することによりけん化度を測定した。

表1には, 上に述べたけん化条件と, 得られた部分けん化 PVAc のけん化度及び分子量をまとめて示した。これらの部分けん化 PVAc のうち, 吸着実験には, けん化度 11.9, 15.0, 21.8, 25.7, 30.4%のものを用いた。

2. 2. 実験方法

2. 2. 1. 木粉への吸着

100 ml 容のガラス製試料ビンに約20 g の前膨潤木粉（全乾状態で約2 g）を取り，これにベンゼン及び所定濃度に調製した PVAc のベンゼン溶液を，全液量が約50 ml になるように添加し，その各段階で秤量を行なった。これを $30 \pm 1^\circ\text{C}$ の振とう器つきの恒温器に入れ，65時間振とうで吸着させた。吸着後，上澄液の1部をガラスフィルターを通して秤量ビン中に秤り取り，濃度測定に供した。これと並行して，吸着媒のみを欠いたブランクテストを行ない，その濃度測定値から初濃度を算出した。また上澄液を取り出した後に試料ビン中に残存しているものを乾燥し，その重量測定値から木粉の全乾重量を計算した。なお，吸着期間中に木材から抽出される抽出成分量に対しては，吸着実験と並行して PVAc のみを欠いたブランクテストによりその重量を求め，これにより PVAc の濃度値を補正した。吸着量は吸着前後の上澄液の濃度差より求め，濃度測定は重量法によった。

2. 2. 2. 木口試験片への吸着

木粉の場合と同様の試料ビンに，あらかじめ全乾重量を測定した木口試験片を5個ずつ入れ，これにベンゼン及び所定濃度の PVAc のベンゼン溶液を全液量が約50 ml になるように加えたのち，木粉の場合と同様の恒温器内で1週間振とうさせ，吸着させた。木口試験片を吸着媒とする場合，その全乾重量はあらかじめ測定されているため，吸着後吸着媒の乾燥重量を求めるための操作は必要としないが，その他の操作は木粉の場合と同様に行ない吸着量を求めた。

なお，吸着実験に用いた吸着媒，吸着質及び前膨潤剤の組合せを表2にまとめて示した。

Table 2. Adsorbates, adsorbents and preswelling agents used for adsorption experiments.

PVAc			Adsorbents	Preswelling agents
DP*1	DH (mol %)	Mw*2		
300	0.0	2150	WM*3	DMSO*5
25	0.0	2150	WM	DMSO
300	0.0	2150	CS*4	DMSO
25	0.0	2150	CS	DMSO
300	0.0	2150	CS	MeOH
25	11.9	2030	WM	DMSO
25	15.0	1990	WM	DMSO
25	21.8	1920	WM	DMSO
25	25.7	1880	WM	DMSO
25	30.4	1830	WM	DMSO

*1 DP : Average degree of polymerization.

*2 Mw : Average molecular weight.

*3 WM: 60-80 mesh wood meal.

*4 CS : Wood cross-section with 4 mm thickness.

*5 DMSO : Dimethyl sulfoxide.

3. 結果及び考察

3. 1. 未けん化 PVAc の木粉への吸着における分子量の影響

膨潤木材はその細胞壁中に 10 \AA オーダーの空隙（一時空隙）を有しており⁹⁾，ポリマー吸着

に対しても多孔体であるといえる。したがって、ポリマー吸着に際しては、その分子寸法により吸着に有効な表面積が異なるため、特異な分子量依存性を示すものと考えられる。そこで本研究でも、PVAc 25 及び PVAc 300 を用いて、木粉の系での吸着における分子量的の影響を検討した。その結果を図1に吸着等温線で示した。図によれば、PVAc 25 は PVAc 300 の倍以上の吸着量を示すことがわかる。

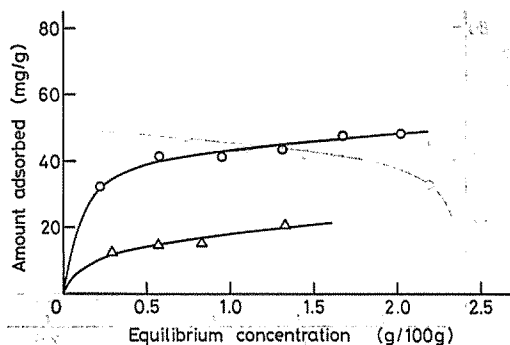


Fig. 1 Adsorption isotherms of PVAc 25 (O) and PVAc 300 (Δ) from benzene on preswollen wood meal.

一般に平滑表面へのポリマー吸着においては、多くの場合¹⁰⁾分子量の増大に伴って吸着量は増加する。しかしながら、ポリマーの溶液中での寸法に対応するような微細な空隙を有する吸着媒の系では、分子量の増大に伴って吸着に有効な表面積が減少するため、吸着量も減少することが多い¹¹⁾。本研究の場合、関連する空隙構造としては上述したように一時空隙構造が考えられる。そこでまず、本実験の系で PVAc が一時空隙表面を吸着に有効な表面としているかどうかについて検討することにする。今、吸着に有効な表面が永久表面 ($0.73 \text{ m}^2/\text{g}$: 窒素吸着法によるヒノキについての値¹²⁾) だけであるとすると、PVAc 分子が末端の1セグメントのみで吸着し、他のセグメントは溶液中に直立して伸び (PVAc 主鎖の炭素原子間の結合距離は約 1.4 \AA ¹³⁾), 吸着層厚さは分子長に等しく、しかも吸着層の密度が PVAc の固体状態のそれ (25°C で 1.19 g/cm^3 ¹³⁾) として計算しても、PVAc 25 については約 2.2 mg/g となるにすぎず、実験の吸着量の $1/20$ 以下である。したがって、PVAc 25 の主要な吸着場所は一時空隙表面であるといえる。PVAc 300 の場合、同様の仮定のもとでの計算値は約 27 mg/g であり、実験で得られた値よりもわずかに高い値となるが、上に述べた吸着モデルは、単位吸着面積あたりに可能な最大の吸着量を与える仮想的モデルであり、実際のポリマー吸着に対して過大な値を与えるものといえる。したがって、PVAc 300 についても、少なくとも一部は一時空隙表面に吸着していると考えるべきである。

このことに関して、本実験と同様の前膨潤ヒノキ木粉への PEG 吸着における分子量依存性の検討¹⁾によれば、分子量約600 から 2000 までは吸着量は分子量の増大に伴って増加するが、それ以上では減少するという結果が得られており、分子量約2000以上での吸着量の減少を、分子量の増大に伴う吸着有効表面 (一時空隙表面) の減少によると説明している。ただ PEG の場合、分子量約2000のものの吸着量は約 160 mg/g であり、本実験で分子量のほぼ等しい PVAc 25 の吸着量に比して著しく高い。また、分子量を約2000 から約20000 に増大させたときの吸着量の減少率は20%以下にすぎず、本実験の場合に比べて著しく小さい。これらのことは主に両ポリマーの分子屈曲性の差によると考えられる。すなわち PEG に比して分子屈曲性の低い PVAc は、同じ分子量でも微細な空隙への変形を伴う拡散は困難であり、吸着有効表面が少なくなるため吸着量は PEG よりも低くなると考えられ、また、分子量の増大に伴う吸着有効表面積の減少も、分子屈曲性の低い PVAc の方が著しいと考えることができる。

3. 2. 吸着媒の形状の影響

ポリマー吸着による木材の材質改良を考えたとき、ある程度の寸法を持った木材への処理が必要となる。そこで 4 mm 厚の木口試験片への PVAc 25, PVAc 300 の吸着性を検討した。図2及び図3は、それぞれ木粉と木口試験片への吸着等温線を比較したものである。両 PVAc いず

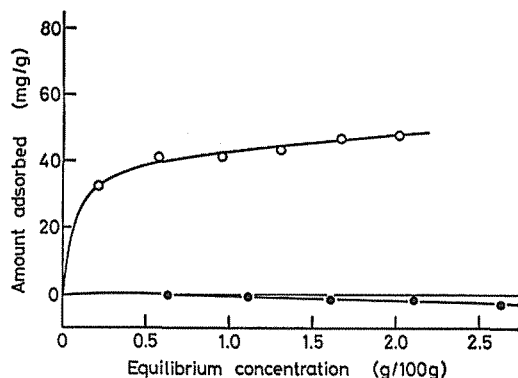


Fig. 2 Comparison between the adsorption isotherms of PVAc 25 from benzene on preswollen wood meal (○) and preswollen wood cross-section (●).

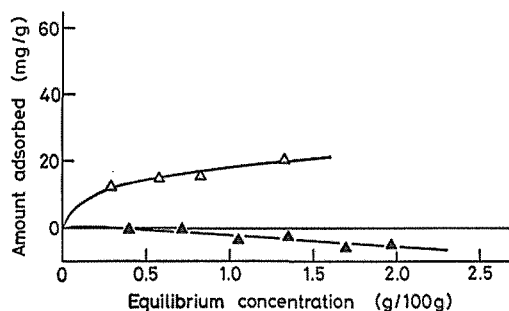


Fig. 3 Comparison between the adsorption isotherms of PVAc 300 from benzene on preswollen wood meal (△) and on preswollen wood cross-section (▲).

れの場合も、木口試験片に対しては負吸着を示している。このことは、PVAc 分子の入り得ない微細空隙への溶媒分子の選択的収着¹⁴⁾を意味する。しかしながら、前節でも述べたように、木粉の系では両 PVAc とも明らかな正吸着を示し、両ポリマーが一時空隙内に入り、その表面に吸着していることは明らかである。ここで用いた木口試験片は、木粉の場合と同様に DMSO 中で膨潤させたのちベンゼンに溶媒置換したものであることから、形成されている一時空隙の寸法及びその分布には大差はないと考えられる。膨潤木材への PEG 吸着における溶媒効果の検討¹⁴⁾によれば、低極性溶媒の系では明らかに一時空隙表面に吸着される PEG が、木材との親和性の強い高極性溶媒の系では負吸着を示し、溶媒の選択的収着が起ることが認められている。本実験で用いた溶媒は非極性のベンゼンであるが、前膨潤剤は木材との親和性の強い DMSO である。このことから、本実験の結果は溶媒置換後の DMSO の残留量の差に基づくものと考えられる。すなわち、木粉の場合は溶媒置換は比較的良好に行なわれるため、溶媒の選択的収着も認められず、明らかな正吸着を示すのに対して、木口試験片の場合はそのより大きな形状のため溶媒置換は困難であり、木材との親和性の高い DMSO が一時空隙中により多く残留し、それが PVAc の一時空隙への拡散とその表面への吸着を妨げるため、負吸着を示したと考えられる。

PEG 吸着の場合にも、本実験の場合と同様に吸着媒を木粉から木口試験片に変えることにより吸着量は低下するが、その低下率は約30%にすぎない。このことは PEG が PVAc より木材に対して親和性が高いことを示唆するものと考えられる。

3. 3. 木口試験片への吸着に及ぼす前膨潤剤の種類の影響

前節で述べた残留前膨潤剤の PVAc 吸着に対する阻害効果は、前膨潤剤の種類を木材に対する親和性のより弱いものに換えることにより緩和される可能性がある。事実、PEG の場合¹⁵⁾、木口試験片について前膨潤剤を DMSO からメタノールに換えることにより約20%の吸着量の増加が認められた。そこで本研究においても、PVAc 300

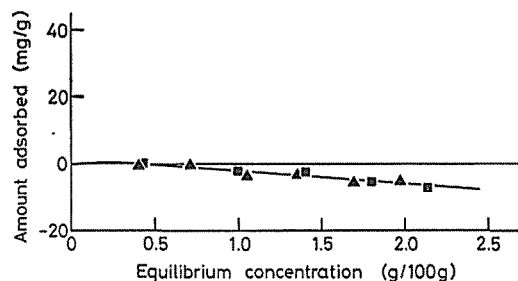


Fig. 4 Comparison between the adsorption isotherms of PVAc 300 from benzene on the wood cross-sections preswollen in dimethyl sulfoxide (▲) and in methyl alcohol (■).

を用いて前膨潤剤をメタノールとしたときの吸着性を検討した。その結果を、図4に DMSO 膨潤のものとの比較で吸着等線として示した。図によれば、メタノールを前膨潤剤とした場合も、DMSO を前膨潤剤とした場合とほとんど差は認められず、明らかに負吸着を示している。このことは、メタノールの残存によっても PVAc の吸着はほぼ完全に阻害されることを意味し、PVAc の木材に対する吸着性、すなわち木材表面の吸着サイトに対する低分子物質との競合性が、PEG に比してかなり低いことを意味するものと考えられる。

3. 4. けん化度依存性

緒言でも述べたように、木材及び関連物質のポリマー吸着は、多くの場合構成成分中の水酸基などの高極性官能基と、ポリマー中の吸着活性点との間の水素結合によると考えられている^{6,7)}。本研究で用いた PVAc の場合、側鎖の酢酸基が吸着活性点と考えられるが、酢酸基は電子供与体として働く酸素原子は有しているが、電子受容性は有していない。したがって PVAc をけん化し、酢酸基の一部を電子供与性、受容性の両性を持つ水酸基に換えることにより、木材に対する吸着性が高まる可能性がある。そこで本研究では、PVAc 25 をけん化して得られた部分けん化 PVAc のうち、けん化度11.9, 15.0, 21.8, 25.7及び30.4%のものをを用いて、前膨潤木粉への吸着におけるけん化度依存性を検討した。

各けん化度の PVAc の吸着等温線を図5及び図6に示す。なお、既述のように本実験で用いたような低重合度の PVAc は、けん化による重合度低下は起さないが、側鎖の一部が水酸基に変わるため分子量は当然変化する。したがって、吸着におけるけん化度依存性を検討するには吸着分子数で議論する方が妥当である。そこで両図では、吸着量及び平衡濃度をモル単位で示した。両図に示した結果から、けん化度15.0%まではモル飽和吸着量はけん化度の増大とともに増加する傾向を示すが、けん化度15.0%以上では逆に減少している。また、吸着等温線の立ち上りに注目すると、けん化度21.3%までの等温線の立ち上りは、未けん化 PVAc のそれと比較して急峻であるとはいえないが、けん化度25.7及び30.4%の立ち上りはより低けん化度のものと比べて明らかに急峻であるといえる。まずこのことについて考察すると、Langmuir の吸着理論によれば、吸着等温線の立ち上りは吸着における結合力に依存し、吸着エネルギーが高いほど立ち上りは急峻になる。したがって本実験の結果は、PVAc への電子供与性・受容性をかねもつ水酸基の導入が、けん化度約20%までの比較的低いけん化度の範囲ではかならずしも1分子あたりの吸着エネルギーの増大に寄与しているとはいえないが、けん化度約25%以上では明らかに一分子あたり

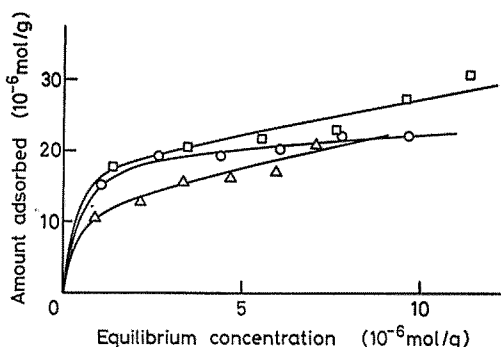


Fig. 5 Dependence of degree of hydrolysis (DH) of PVAc on the adsorption from benzene onto preswollen wood meal in the range of low DH. ○: 0% DH, △: 11.9% DH, □: 15.0% DH.

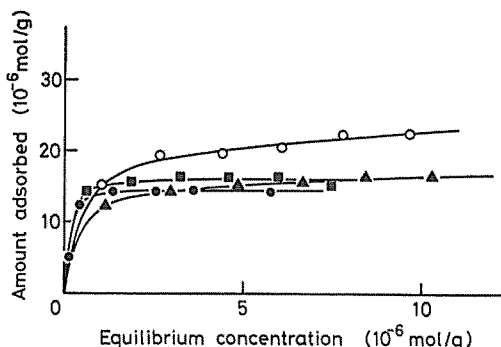


Fig. 6 Dependence of DH of PVAc on the adsorption from benzene onto preswollen wood meal in the range of high DH. ○: 0% DH, ▲: 21.8% DH, ■: 25.7% DH, ◆: 29.4% DH, ●: 30.4% DH.

の吸着エネルギーを高める効果を与えることを示すものといえる。さらに吸着エネルギーに関して、ポリマーの吸着理論によれば、1セグメントあたりの吸着エネルギーが高いほど1分子あたりの吸着セグメント数は多く、ポリマーは表面でよりフラットな形態を取るとされている。フラットな吸着形態は1分子あたりの吸着占有面積の増大につながり、単位面積あたりの吸着分子数の減少をもたらす。したがって、水酸基の導入による吸着の結合エネルギーの増大は、高けん化度域でのけん化度の増大に伴う吸着モル数の減少の原因の一つと考えられる。

一方、けん化度15.0%までのけん化度の増大に伴う吸着量の増加については、次のように考えられる。けん化によって PVAc 側鎖の酢酸基の一部はより寸法の小さい水酸基に置換される。このため分子屈曲性を阻害する効果を及ぼしていた立体障害が緩和され、部分けん化 PVAc は未けん化 PVAc よりも分子屈曲性が高くなると考えられる。分子屈曲性の増大は、多孔性吸着媒の系では、分子鎖の変形を伴う微細空隙への侵入を容易にするため、より多くの空隙表面が吸着に有効となり、吸着量が増大すると考えられる。

しかしながら、PVAc への水酸基の導入による分子屈曲性への影響は、立体障害の緩和に基づく屈曲性の増大のみにとどまらない。すなわち、水酸基は電子供与性・受容性の両性を有しているため、ある程度以上の水酸基の導入は分子内水素結合の機会を増やし、逆に分子屈曲性を低下させる効果をも持つと考えられる。したがってこのことも、高けん化度域でのけん化度の増大に伴う吸着量の減少の原因と考えられる。

以上のことから、本実験の結果は以下のように説明されよう。すなわち、約15%までの低けん化度域では、けん化による立体障害の緩和に基づく分子屈曲性の増大の効果が強く働き、吸着量はけん化度が増大するにつれ増加の傾向を示す。しかし、それ以上のけん化度になると、分子内水素結合の増加に起因する分子屈曲性の低下、及び吸着における結合エネルギーの増大に伴う1分子あたりの吸着占有面積の増大の効果が優勢となり、吸着量が減少すると考えられる。

以上の結果を総合すると、木材への PVAc の吸着において、酢酸基の一部を電子供与性・受容性の両性を有する水酸基に置換することにより、1分子あたりの吸着エネルギーを増加させることはできても、これによる著しい吸着量の増加は期待できないといえる。ちなみに、各種パルプへの水溶性ポリマーの吸着の検討によれば、分子中に電子供与性・受容性をかねもつポリマーは、電子供与性の官能基のみを持つポリマーよりも低い吸着性しか示さないことが認められている。これらのことは、木材及び関連物質へのポリマー吸着においては、ポリマーが電子供与性に加えて電子受容性をも持つことは、少なくとも吸着量の増加に関しては意味を持たないことを示しているのかもしれない。

また、ポリマーの分子屈曲性に関していえば、膨潤木材のような多孔性吸着媒に、その多孔構造に対応するような寸法のポリマーを吸着させる場合、分子屈曲性に富むポリマーは変形を繰り返しながら比較的容易に多孔構造内に拡散、移動し、その表面を吸着の場とし得るとともに、吸着サイトの幾何学的分布に応じて変形することも容易であるため、より多くのセグメントで吸着することができると考えられる。このことは、ポリマーの吸着サイトに対する溶媒や吸着阻害物質（たとえば、本研究における前膨潤剤）との競合力を高めることにつながる。したがって、膨潤木材へのポリマー吸着においては、ポリマーの分子屈曲性は非常に大きな影響を及ぼし、屈曲性の高いポリマーほど吸着に有利であると考えられることができる。この考えは、PVAc よりも屈曲性に富む PEG が同様の前膨潤木粉に対して PVAc よりはるかに高い吸着量を示す¹⁾こと、木口試験片への吸着では本研究で認められたような残留前膨潤剤による吸着阻害の影響を PEG は PVAc ほど強くは受けない¹⁴⁾ことから妥当なものといえよう。

文 献

- 1) 石丸 優: 膨潤木材へのポリエチレングリコールの吸着 (第1報) —分子量依存性—, 木材誌, **22**, 22 (1976)
- 2) 石丸 優, 高橋靖司: 膨潤木材へのポリエチレングリコールの吸着 (第2報) —分子量選択性—, 木材誌, **23**, 451 (1977)
- 3) 石丸 優: 膨潤木材へのポリエチレングリコールの吸着 (第3報) —膨潤度依存性—, 木材誌, **26**, 178 (1980)
- 4) 石丸 優: 膨潤木材へのポリエチレングリコールの吸着 (第4報) —溶媒効果—, 木材誌, **27**, 163 (1981)
- 5) 石丸 優, 井上恵美子, 佐道 健, 中戸莞二: PEG 吸着木材の寸法安定性—分子量の影響—, 未発表
- 6) F. S. Chan, P. S. Minhas and A. A. Robertson: Sorption of polymers on cellulose I. solvent effect, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 586 (1970)
- 7) Y. Ishimaru and T. Lindström: Adsorption of water-soluble, nonionic polymers onto cellulosic fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1675 (1984)
- 8) 神原 周編: 高分子物質の精製と化学反応, 共立出版, p. 275 (1958)
- 9) 日本材料学会木質部門委員会編: 木材工学辞典, 工業出版, p. 140 (1982)
- 10) たとえば, J. Koral, R. Ullman and F. R. Eirich: The adsorption of polyvinyl acetate, *J. Phys. Chem.*, **62**, 541 (1958)
- 11) たとえば, I. Cleason and S. Cleason: The adsorption of some high molecular substance on active carbon, *Arkiv Kemi, min. Geol.*, **A19**(5), 1 (1944/45)
- 12) 沢辺 攻, 森 和雄, 武内 保: 木材細胞壁の微細空隙構造, 木材誌, **19**, 55 (1973)
- 13) Ed by H. E. Mark and N. G. Gaylord: *Encyclopedia of polymer science and technology*, Vol 15, Interscience, New York, p. 577 (1971)
- 14) 白石信夫, 石丸 優, 中戸莞二, 横田徳郎: 溶媒吸着を考慮した木材へのポリマー吸着 (第一報) —多孔性吸着媒への溶媒吸着量の新決定法—, 木材誌, **15**, 20 (1969)
- 15) 石丸 優, 浅井幸男, 佐道 健, 中戸莞二: PEG 吸着木材の寸法安定性—前処理法の影響—, 未発表
- 16) たとえば, A. Silberberg: The adsorption of flexible macromolecules. Part I. The isolated macromolecule at a plane interface, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1872 (1962)

Résumé

The adsorption of polyvinyl acetate (PVAc) from benzene solution onto swollen wood has been investigated in connection with the effect of saponification of PVAc. The effects of the molecular weight, the shape of adsorbents (wood meal and wood cross-section) and the sort of preswelling agents were also studied for non-saponified PVAc. Two kinds of non-saponified PVAc having the degrees of polymerization of 25 (PVAc 25) and 300 (PVAc 300), and five kinds of partially saponified PVAc with various degrees of hydrolysis obtained by saponification of PVAc 25 were used as adsorbates. The adsorbents (60–80 mesh wood meal and wood cross-section with 4 mm thickness of Hinoki) were swollen in a preswelling agent (dimethyl sulfoxide: DMSO, or methyl alcohol: MeOH in an exceptional case for the cross-section), and successively exchanged to benzene before adsorption.

The results obtained are as follows:

- (1) PVAc 25 is not adsorbed on the wood meal over twice as much as PVAc 300. This attributes to the decrease of the effective surface (the surface of fine capillaries in the swollen cell wall of wood) for the adsorption with increasing the molecular weight of PVAc.
- (2) Both PVAc 25 and PVAc 300 are not adsorbed on the wood crosssections swollen both in DMSO and MeOH, though they are adsorptive on the wood meal swollen in DMSO. This should be dependent on the inhibiting effect of the preswelling agents remained after

the solvent exchange for the adsorption of PVAc. The residual amount of a preswelling agent should be larger in the wood cross-section than in the wood meal because of its larger dimension.

(3) The adsorbed amount of PVAc on the wood meal tends to increase slightly with increasing the degree of hydrolysis until about 15%, and then decreases above 15% hydrolysis. In relatively low hydrolysis, the flexibility of PVAc chain will increase with increasing hydrolysis, because the steric hindrance in PVAc molecules decreases owing to the exchange of acetyl groups to smaller hydroxyl groups. This leads to the increase of the adsorbed amount on porous adsorbents. However, in relatively high hydrolysis, the chance of intra-molecular hydrogen bonding should increase with increasing the hydroxyl groups having an ability to both donate and accept electrons. Such intra-molecular hydrogen bonding reduces the flexibility of PVAc molecules. The increase of hydroxyl groups should result in flat conformation of PVAc on surface because of their stronger affinity to the surface sites than acetyl groups, and so the necessary area for adsorption of one molecule will increase. These can explain the decrease of adsorbed amount above 15% hydrolysis.

(4) From the result (3), it can be said that the introduction of hydroxyl groups in PVAc molecules is not so effective for the purpose of increasing the amount of PVAc adsorbed on swollen wood.